

## FLUOROCOPOLYMER MOLDING MATERIAL

**Publication number:** WO9965954

**Publication date:** 1999-12-23

**Inventor:** FUNAKI ATSUSHI (JP); SUMI NAOKO (JP); TAKAKURA TERUO (JP)

**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD (JP); FUNAKI ATSUSHI (JP); SUMI NAOKO (JP); TAKAKURA TERUO (JP)

**Classification:**

- **international:** C08L27/12; C08F2/00; C08F6/00; C08F8/00; C08F14/18; C08F214/18; C08L27/00; C08F2/00; C08F6/00; C08F8/00; C08F14/00; C08F214/00; (IPC1-7): C08F14/18; C08F2/00; C08F6/00

- **europen:** C08F214/18

**Application number:** WO1999JP03138 19990611

**Priority number(s):** JP19980167401 19980615

**Also published as:**

EP1162212 (A1)  
 US2005107535 (A1)  
 JP2000001518 (A)  
 EP1162212 (A4)  
 EP1162212 (B1)

[more >>](#)

**Cited documents:**

JP9500163  
 WO9708239  
 JP9183812  
 JP60240713  
 JP1197510

[Report a data error here](#)

### Abstract of WO9965954

A molding material comprising a fluorocopolymer and having a metal elution index eta, which is the total number of nanograms of Na, Mg, Cu, Cr, Ni, K, Ca, and Fe metals per gram of the molding material determined by elution analysis with nitric acid, of 10 or lower.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 14/18, 2/00, 6/00		A1	(11) 国際公開番号 WO99/65954
			(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03138			(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年6月11日(11.06.99)			添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/167401 1998年6月15日(15.06.98) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)[JP/JP] 〒100-8305 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者 ; および			
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 船木 篤(FUNAKI, Atsushi)[JP/JP] 篠見直子(SUMI, Naoko)[JP/JP] 高倉輝夫(TAKAKURA, Teruo)[JP/JP] 〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼業ビル Tokyo, (JP)			
(54) Title: FLUOROCOPOLYMER MOLDING MATERIAL			
(54) 発明の名称 含フッ素共重合体成形材料			
(57) Abstract A molding material comprising a fluorocopolymer and having a metal elution index $\eta$ , which is the total number of nanograms of Na, Mg, Cu, Cr, Ni, K, Ca, and Fe metals per gram of the molding material determined by elution analysis with nitric acid, of 10 or lower.			

(57)要約

含フッ素共重合体からなる成形材料を硝酸により溶出分析することにより得られる、成形材料の1g当たりのNa、Mg、Cu、Cr、Ni、K、CaおよびFeの金属の合計ng数である金属溶出指數 $\eta$ が10以下である成形材料である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SK スロバキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	HR クロアチア	TR トルコ
CA カナダ	HU ハンガリー	ID インドネシア	TT トリニダッド・トバゴ
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	IL インド	UA ウクライナ
CG コンゴー	IN インドネシア	IS イスラエル	UG ウガンダ
CH スイス	IR イラン	IT インド	US 米国
CI コートジボアール	IS イスラエル	IA イスランド	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IT イタリア	JP 日本	VN ヴィエトナム
CN 中国	KE ケニア	KE ケニア	YU ユーロースラビア
CR コスタ・リカ	KG ケルギスタン	KP 北朝鮮	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	KR 韓国	KR 韓国	ZW ジンバブエ
CY キプロス			
CZ チェコ			
DE ドイツ			
DK デンマーク			

## 明細書

## 含フッ素共重合体成形材料

## 技術分野

本発明は、耐熱性が良好で、高温に長時間保持しても着色の少ない含フッ素共重合体からなる成形材料に関する。

## 背景技術

耐熱絶縁電線の被覆材、医療部材、半導体製造装置の薬液貯槽部材、搬送配管部材として、テトラフルオロエチレン（以下、T F Eという）／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、P F Aという）、T F E／ヘキサフルオロプロピレン（以下、H F Pという）共重合体（以下、F E Pという）、T F E／エチレン共重合体（以下、E T F Eという）等の含フッ素共重合体や、ポリテトラフルオロエチレン（以下、P T F Eという）が、その電気絶縁性、低誘電率、耐熱性、耐薬品性が良好なために成形材料として使われている。P F A、F E P、E T F E等の含フッ素共重合体からなる成形材料は溶融成形可能であり、射出成形、押出成形、回転成形等、さまざまな成形方法で成形できる。

しかし、これらの含フッ素共重合体からなる成形材料は、溶融成形時に成形品がわずかに黄色に着色することがあり、特に医療関係や半導体装置関係部品に対する製品品質要求が厳しく、着色した成形品が製品の歩留まり低下を引き起こす問題がある。

## 発明の開示

本発明は、溶融成形して得られる成形品の着色が少ない含フッ素共重合体からなる成形材料（以下単に成形材料ともいう）を提供する。

本発明者は上記課題を解決するために、鋭意検討の結果、成形材料を硝酸と加熱して金属を溶出する方法により成形材料から溶出する金属元素のうち、特定の金属元素の合計量が特定の範囲にある成形材料が溶融成形し

ても着色が少ないを見い出し、本発明を完成した。

本発明は、金属溶出指数 $\eta$ が10以下である含フッ素共重合体からなる成形材料を提供する。

また、本発明は、金属含有量の少ない原材料を用いて重合を行い、生成する含フッ素共重合体を製造設備の金属部表面に接しないようにして成形材料に加工することを特徴とする上記成形材料の製造方法を提供する。

本発明の成形材料を高温で溶融成形して得られる成形品は着色しにくく、医療関係や半導体関係の各種部材等に適している。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、金属溶出指数 $\eta$ は、下記金属溶出量分析法により測定した、含フッ素共重合体の1g当たりの溶出した特定金属元素の合計のナノグラム（以下、ngという）数である。

特定金属元素とは、Na、Mg、Cu、Cr、Ni、K、CaおよびFeの金属元素である。これらの金属元素は、金属単体のみならず、金属イオンおよび金属酸化物等の金属化合物である場合も含まれる。なお、金属化合物の場合は、金属単体に換算したng数である。

金属溶出量分析法とは、PFA製の蓋付きの容器を超高純度硝酸中および超純水中でそれぞれ80℃で1週間加熱処理した後、その処理した容器に、成形材料5gを分取し、6.8%超高純度硝酸3mlを加えて、蓋をしてホットプレートで80℃で2時間加熱後、溶出した金属元素を含む超高純度硝酸を誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）で定量分析する方法である。

なお、使用した超高純度硝酸および超純水のNa、Mg、Cu、Cr、Ni、K、CaおよびFeの金属含有量は、全て0.1ppb以下である。

本発明においては、成形材料の金属溶出指数 $\eta$ が10以下であり、好ましくは7以下である。ここで、10以下とは、0を含む10以下の意味で

あり、7以下とは、0を含む7以下の意味である。10を超えると、溶融成形して得られる成形品の着色が激しくなる。

本発明における含フッ素共重合体としては、含フッ素モノマ同士の共重合体、含フッ素モノマと含フッ素モノマ以外のコモノマの共重合体等が挙げられる。この含フッ素共重合体は溶融成形しうるもののが好ましい。

含フッ素モノマは、例えば、T F E、クロロトリフルオロエチレン、H F P、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル等のフルオロオレフィンや、パフルオロ（アルキルビニルエーテル）、（パフルオロアルキル）エチレン等の単量体等が挙げられる。含フッ素モノマは、1種のみを用いてもよく、2種以上併用してもよい。

また、含フッ素モノマ以外のコモノマとしては、エチレン性不飽和化合物が好ましく使用される。エチレン性不飽和化合物としては、例えば、ビニルエーテル、アリルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、カルボン酸アリルエステル、オレフィン等が例示される。

ビニルエーテルとしては、例えば、シクロヘキシリビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、エチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類が例示される。アリルエーテルとしては、エチルアリルエーテル、ヘキシリアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類が例示される。

カルボン酸ビニルエステルやカルボン酸アリルエステルの原料であるカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、安息香酸等が挙げられる。

オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等が例示される。

上記含フッ素モノマと共重合するコモノマを、1種のみ用いる他、例えばビニルエーテル中の2種を用いたり、ビニルエーテルとオレフィンの2種を用いる等、2種以上を併用できる。

本発明の含フッ素共重合体としては、PFA、FEPおよびETFEが好ましい。PFAはTFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の共重合モル比が99.5／0.5～97／3である共重合体であり、FEPはTFE／HFPの共重合モル比が95／5～85／15である共重合体であり、ETFEはTFE／エチレンの共重合モル比が30／70～70／30である共重合体である。これらの共重合体は、記載したモノマ以外に少量の他のモノマとの共重合体であってもよい。

本発明における成形材料は、粉末状、粒状、ペレット状、その他の形態を有する成形材料であって、射出成形、押出成形、その他の成形法で成形しうるものという。この成形方法は、その少なくとも1部に成形材料の溶融工程を含む。

本発明の成形材料は、以下の方法により製造しうる。すなわち、重合工程、造粒工程、乾燥工程、ペレット化工程、洗浄工程等の重合体製造工程や成形材料に加工する工程において、含フッ素共重合体や成形材料が設備の金属部表面にできるだけ接しないようにして成形材料を製造すること、また加えて、含フッ素共重合体の原材料が貯槽、移送する配管等の設備の金属部表面にできるだけ接しないようにすること、などにより前記特定の金属元素が成形材料に混入することを抑えて、目的とする成形材料を製造しうる。

また、本発明の成形材料は、前記特定金属成分の含有量が少ない含フッ素モノマ、コモノマ、重合媒体、連鎖移動剤、含フッ素共重合体造粒に用いる媒体等の原材料を使用することにより製造しうる。これらの原材料のNa、Mg、Cu、Cr、Ni、K、CaおよびFeの合計の金属成分含

有量は、それぞれ 10 p p b 以下、特に 5 p p b 以下であることが好ましい。特に、主原材料である含フッ素モノマ、コモノマ、含フッ素共重合体が接する量が多い重合媒体（水や溶媒）等は、それぞれ特定金属成分含有量の合計が 10 p p b 以下であることが好ましい。

なお、用いる原材料は重合方法により異なり、例えば、溶液重合の場合は含フッ素モノマ、コモノマ、 $F(CF_2)_6H$  や  $F(CF_2)_6F$  等のフッ素系溶媒、非イオン性の有機系重合開始剤、連鎖移動剤等であり、懸濁重合の場合は溶液重合の原料のフッ素系溶媒等に加えて水が用いられる。

本発明の含フッ素共重合体は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等の種々の重合法を採用して製造しうるが、乳化重合法では、イオン性の重合開始剤およびイオン性の乳化剤を使用し、重合で製造された含フッ素共重合体中に残存する乳化剤による金属イオンをほぼ完全に取り除く必要があり、製造工程上不利である。

含フッ素共重合体が製造工程において接する製造設備の金属部表面を耐熱性、耐薬品性が良好な、溶融フッ素樹脂、例えば PFA、FEP、ETFE 等で被覆することが好ましい。金属部表面をフッ素樹脂で被覆しないと、得られる成形材料は金属溶出指數  $\gamma$  が大きくなり、それを溶融成形して得られる成形品は著しく着色する。

重合以後の製造工程についても、原材料が接触する配管や含フッ素共重合体の造粒槽の金属表面をフッ素樹脂で被覆することが好ましい。なお、含フッ素共重合体をペレット化してペレット状成形材料を製造する場合、ペレット化設備である押出機のスクリュー等の材料として金属を使わざるを得ない。したがって、少なくともこの溶融含フッ素共重合体が接する部分の材料としてハステロイ C 等の耐食性の金属材質を使用することが好ましい。ただし、成形材料がペレット以外の形態、例えばビーズやパウダの

成形材料の場合、溶融加工するペレット化工程を経ずに製造できることにより、金属成分含有量のより少ない成形材料が得られやすい。

本発明の成形材料を用い、射出成形、押出成形、回転成形等、さまざまな成形方法によって得られる含フッ素共重合体の成形品は着色が少ない。成形時に若干の金属成分が混入するとしても、金属成分含有量のより少ない本発明の成形材料より得られる成形品中の金属成分は、従来の成形材料から得られた成形品中の金属成分より少ない。本発明の成形材料は単独で、または種々の配合材を添加して成形に供しうる。

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明は、これらによって限定されない。

着色度合として、色差計（日本電色工業製ZE-2000）を用い、高温で溶融成形してペレット化された含フッ素共重合体のYI値を測定した。YI値が大きいほど黄色いことを示す。

含フッ素共重合体の分子量の指標であるメルトイインデックス（以下、MIという）は、直径2.1mm、長さ8mmのダイスに5kg荷重したときの、PFA、FEPの場合は372℃、ETFEの場合は297℃で押出したときの含フッ素共重合体の流出速度（g／10分）である。

ポリマ組成は、PFA、FEPの場合は、340℃のプレス成形で、厚み30μmのフィルムを作成し、このフィルムの赤外スペクトルを測定し、次のように求めた。

PFA中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量（重量%）は、993cm<sup>-1</sup>における吸光度を、2350cm<sup>-1</sup>における吸光度で割り、0.95を掛けた値として求めた。

FEP中のHFPに基づく重合単位の含有量（重量%）は、980cm<sup>-1</sup>における吸光度を、2350cm<sup>-1</sup>における吸光度で割り、3.2を掛けた値として求めた。

E T F E の組成は、樹脂を熱分解させて、生じたフッ酸量を定量することにより求めた。

実施例、比較例で用いた重合溶媒、造粒用溶媒である水、連鎖移動剤であるメタノールの金属成分含有量を以下に示す。超純水の金属成分含有量は、Na : 2 p p b、Mg : 0 p p b、Cu : 0 p p b、Cr : 0 p p b、Ni : 0 p p b、K : 2 p p b、Ca : 2 p p b、Fe : 0 p p bであった。工業用水の蒸留水の金属成分含有量は、Na : 5 p p b、Mg : 0 p p b、Cu : 2 p p b、Cr : 0 p p b、Ni : 2 p p b、K : 2 p p b、Ca : 5 p p b、Fe : 1 0 p p bであった。

高純度メタノールの金属成分含有量は、Na : 2 p p b、Mg : 0 p p b、Cu : 0 p p b、Cr : 0 p p b、Ni : 0 p p b、K : 1 p p b、Ca : 2 p p b、Fe : 0 p p bであった。通常グレードのメタノールの金属成分含有量は、Na : 5 p p b、Mg : 0 p p b、Cu : 2 p p b、Cr : 5 p p b、Ni : 1 p p b、K : 2 p p b、Ca : 3 p p b、Fe : 5 p p bであった。高純度メタノールは、関東化学製のE Lグレードを用い、通常グレードのメタノールは、関東化学製の試薬特級を用いた。

#### [例 1]

原料および含フッ素共重合体の接触する重合工程、造粒工程、乾燥工程の各設備や、配管部分を金属溶出指数 $\eta$ が2.5であるPFAでライニングし、被覆した。400 Lの重合槽に超純水188 L、重合溶媒であるパーカーフルオロヘキサン78 L、高純度メタノール9.5 L、パーカーフルオロ（プロピルビニルエーテル）14.0 kgを仕込み、槽内の温度を50°Cとした後にT F E を仕込んで重合槽内の圧力を1.3 M P aとした。

T F E の金属成分含有量は、Na : 0 p p b、Mg : 0 p p b、Cu : 0 p p b、Cr : 0 p p b、Ni : 1 p p b、K : 1 p p b、Ca : 0 p p b、Fe : 2 p p bであった。

パーフルオロヘキサンの金属成分含有量は、Na : 1 ppb、Mg : 0 ppb、Cu : 0 ppb、Cr : 0 ppb、Ni : 0 ppb、K : 1 ppb、Ca : 2 ppb、Fe : 1 ppbであった。

パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の金属成分含有量は、Na : 1 ppb、Mg : 0 ppb、Cu : 0 ppb、Cr : 0 ppb、Ni : 0 ppb、K : 1 ppb、Ca : 1 ppb、Fe : 1 ppbであった。

重合開始剤としてビス（パーフルオロブチリル）パーオキシドの0.05%パーフルオロヘキサン溶液を添加して重合を開始させた。圧力が一定になるようにTFEを仕込んだ。重合開始剤溶液は、重合速度が重合中ほぼ一定になるように連続的に仕込み、合計5.1L仕込んだ。

なお、ビス（パーフルオロブチリル）パーオキシドの0.05%パーフルオロヘキサン溶液の金属成分含有量は、Na : 1 ppb、Mg : 0 ppb、Cu : 0 ppb、Cr : 0 ppb、Ni : 0 ppb、K : 1 ppb、Ca : 2 ppb、Fe : 1 ppbであった。

重合を開始させてから8時間後、後仕込みのTFEの合計が40kgになった後に重合槽を室温まで冷却した後、未反応ガスをバージし生成重合体を含むスラリを得た。このスラリを重合槽の底部から配管を通して造粒槽に、窒素で重合槽を加圧して移送した。なお、超純水500Lをあらかじめ仕込んだ1000Lの造粒槽の内容物を攪拌しながら90℃に加温し、パーフルオロヘキサンを蒸発、留去しながら重合体を造粒した。得られた造粒物を配管により乾燥器に移送し、150℃で8時間乾燥させた。乾燥後の造粒物の金属成分溶出量は、造粒物1g当たりNa : 1.0ng、Mg : 0ng、Cu : 0ng、Cr : 0ng、Ni : 0.1ng、K : 1.0ng、Ca : 2.0ng、Fe : 0.1ngであった。

乾燥後の造粒物を配管にてクリーンルーム内の押出機へ移送しペレット化を行った。押出機は口径65mm、L/D = 25で、材質はハステロイ

Cの耐食材料である。押出条件は、 $C_1 = 340^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 360^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 380^\circ\text{C}$ 、 $C_4 = 380^\circ\text{C}$ 、 $C_5 = 380^\circ\text{C}$ 、ダイ温度 $380^\circ\text{C}$ 、スクリュー回転数 $40\text{ rpm}$ である。

ペレット化された重合体は、M I が $12.1$ であり、重合体中のパーカルオロ（プロピルビニルエーテル）に基づく重合単位の含有量は $1.3$ モル%であり、Y I 値は $-7.8$ であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na :  $1.0\text{ ng}$ 、Mg :  $0\text{ ng}$ 、Cu :  $0\text{ ng}$ 、Cr :  $0.1\text{ ng}$ 、Ni :  $0.1\text{ ng}$ 、K :  $1.2\text{ ng}$ 、Ca :  $2.5\text{ ng}$ 、Fe :  $0.5\text{ ng}$ であり、金属溶出指数 $\eta$ は $5.4$ であった。

#### [例 2]

例 1 に用いたと同じ設備等を用いて、FEPを製造した。例 1 のパーカルオロ（プロピルビニルエーテル）の代わりにHFPを $160\text{ kg}$ 仕込み、パーカルオロヘキサン $53\text{ L}$ 、高純度メタノール $1.25\text{ L}$ とし、合計の重合開始剤溶液の量を $20.3\text{ L}$ とした以外は例 1 と同様にして重合し、造粒、乾燥してペレットを得た。押出条件は、 $C_1 = 320^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 320^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 330^\circ\text{C}$ 、 $C_4 = 340^\circ\text{C}$ 、 $C_5 = 340^\circ\text{C}$ 、ダイ温度 $350^\circ\text{C}$ 、スクリュー回転数 $45\text{ rpm}$ である。

ペレット化された重合体は、M I が $12.1$ であり、重合体中のHFPに基づく重合単位の含有量は $7.9$ モル%であり、Y I 値は $-5.1$ であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na :  $1.5\text{ ng}$ 、Mg :  $0.1\text{ ng}$ 、Cu :  $0.1\text{ ng}$ 、Cr :  $0.1\text{ ng}$ 、Ni :  $0.1\text{ ng}$ 、K :  $1.2\text{ ng}$ 、Ca :  $2.2\text{ ng}$ 、Fe :  $1.2\text{ ng}$ であり、金属溶出指数 $\eta$ は $6.5$ であった。

#### [例 3]

例 1 に用いたと同じ設備等を用いて、ETFEを製造した。例 1 のパーカルオロ（プロピルビニルエーテル）の代わりにエチレンを $3.9\text{ kg}$ 仕

込み、高純度メタノール 3.0 L とし、合計の重合開始剤溶液の量を 7.3 L とし、圧力が一定になるように TFE の代わりに TFE とエチレンとの混合物を仕込む以外は例 1 と同様にして重合し、造粒、乾燥してペレットを得た。押出条件は、 $C_1 = 260\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 280\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_4 = 310\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_5 = 310\text{ }^\circ\text{C}$ 、ダイ温度 310 °C、スクリュー回転数 50 rpm である。

ペレット化された重合体は、MI が 7.6 であり、TFE に基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位は 53/47 (モル比) であり、YI 値は -6.8 であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na: 1.5 ng、Mg: 0.1 ng、Cu: 0.1 ng、Cr: 0.1 ng、Ni: 0.1 ng、K: 1.2 ng、Ca: 2.2 ng、Fe: 1.2 ng であり、金属溶出指數  $\eta$  は 6.5 であった。

#### [例 4 (比較例)]

配管、重合槽材料がステンレス鋼 (SUS317) の設備を用い、重合に工業用水の蒸留水、通常グレードのメタノールを用いた以外は例 1 と同じ方法および条件でペレットを製造した。ペレット化された重合体は、MI が 12.7 であり、重合体中のパーカルオロ (プロピルビニルエーテル) に基づく重合単位の含有量は 1.3 モル% であり、YI 値は -2.1 であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na: 3.5 ng、Mg: 0.6 ng、Cu: 0.1 ng、Cr: 0.8 ng、Ni: 1.5 ng、K: 2.2 ng、Ca: 11.5 ng、Fe: 36.5 ng であり、金属溶出指數  $\eta$  は 56.7 であった。

#### [例 5 (比較例)]

例 4 に用いたと同じ設備等を用い、例 4 と同じ原料の蒸留水、メタノールを用いた以外は例 2 と同じ方法および条件でペレットを製造した。ペレット化された重合体は、MI が 8.0 であり、重合体中のパーカルオロ (P

ロピルビニルエーテル)に基づく重合単位の含有量は0.7モル%であり、YI値は+1.3であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na:7.6ng、Mg:0.2ng、Cu:0.1ng、Cr:1.2ng、Ni:2.5ng、K:8.2ng、Ca:11.5ng、Fe:18.5ngであり、金属溶出指数 $\eta$ は39.8であった。

[例6(比較例)]

例4に用いたと同じ設備等を用い、例4と同じ原料の蒸留水、メタノールを用いた以外は例3と同じ方法および条件でペレットを製造した。ペレット化された重合体は、MIが7.9であり、TFEに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位は53/47(モル比)であり、YI値は-1.1であった。また、重合体の金属成分溶出量は、Na:3.7ng、Mg:0.3ng、Cu:0.3ng、Cr:1.5ng、Ni:3.5ng、K:3.1ng、Ca:14.6ng、Fe:23.4ngであり、金属溶出指数 $\eta$ は40.4であった。

## 請求の範囲

1. 金属溶出指数  $\eta$  (ただし、金属溶出指数  $\eta$  とは、明細書中で定義する、含フッ素共重合体 1 g 当たりの溶出した特定金属元素の合計のナノグラム (以下、ng という) 数をいう) が 10 以下である、含フッ素共重合体からなる成形材料。
2. 含フッ素共重合体がテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体である請求項 1 記載の成形材料。
3. 前記特定金属成分含有量の少ない原材料を用いて重合を行い、生成する含フッ素共重合体を製造設備の金属部表面にできるだけ接しないようにして成形材料に加工することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成形材料の製造方法。
4. 原材料のうち、モノマ、溶媒および水における前記特定金属含有量がそれぞれ 10 ppb 以下である、請求項 3 記載の成形材料の製造方法。
5. 請求項 1 または 2 記載の成形材料を押出成形機でペレットに成形して得られ、かつその金属溶出指数  $\eta$  が 10 以下である成形材料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/03138

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-500163, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 7 January, 1997 (07. 01. 97), Claims ; page 5, line 6 to page 6, line 22 ; page 10, lines 13 to 24 & WO, 9502634, A1 & EP, 708797, A1	1-2 3-5
X	WO, 97/08239, A1 (Morisei Kako Co., Ltd.), 6 March, 1997 (06. 03. 97), Claims	1-2 3-5
X	JP, 9-183812, A (Dyneon GmbH.), 15 July, 1997 (15. 07. 97), Claims ; page 2, right column, lines 22 to 28 ; page 3, left column, line 30 to right column, line 6 ; page 3, right column, line 43 to page 4, left column, line 12 & EP, 780403, A2 & US, 5861464, A	1-2 3-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 7 September, 1999 (07. 09. 99)	Date of mailing of the international search report 28 September, 1999 (28. 09. 99)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03138

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-240713, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 29 November, 1985 (29. 11. 85),	1-2, 5
Y	Claims ; page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 11 ; page 5, upper right column, line 16 to lower right column, line 10 & CA, 1248292, A	3-4
Y	JP, 1-197510, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 9 August, 1989 (09. 08. 89), Claims ; page 2, upper left column, line 9 to upper right column, line 17 (Family: none)	1-5

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03138

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1° C08F14/18, C08F2/00, C08F6/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-500163, A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌム ール・アンド・カンパニー) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲, 第5 頁6行目-第6頁22行目, 第10頁13-24行目&WO, 95 02634, A1&EP, 708797, A1	1-2
Y	WO, 97/08239, A1 (株式会社森清化工) 6. 3月. 1997 (06. 03. 97), 特許請求の範囲	3-5
X	WO, 97/08239, A1 (株式会社森清化工) 6. 3月. 1997 (06. 03. 97), 特許請求の範囲	1-2
Y		3-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

07. 09. 99

## 国際調査報告の発送日

28.09.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4 J 9062

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03138

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 9-183812, A (デュネオン・ゲゼルシャフト・ミト ・ベシュレンクテル・ハフツング) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97), 特許請求の範囲, 第2頁右欄22-28行目, 第3頁左欄30行目 -右欄6行目, 第3頁右欄43行目-第4頁左欄12行目&EP, 780403, A2&US, 5861464, A	1-2 3-5
X Y	JP, 60-240713, A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) 29. 11月. 1985 (29. 11. 85), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄14行-右上欄11行目, 第5頁右 上欄16行目-右下欄10行目&CA, 1248292, A	1-2, 5 3-4
Y	JP, 1-197510, A (大日本インキ化学工業株式会社) 9. 8月. 1989 (09. 08. 89), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄9行目-右上欄17行目 (ファミリ ーなし)	1-5